

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121331

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/00  
 B29B 7/00  
 C08J 3/20  
 C08J 5/00  
 C08K 3/00  
 C08K 5/20  
 C08K 5/524  
 // B29K 21:00  
 B29K105:16

(21)Application number : 2000-310629

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.2000

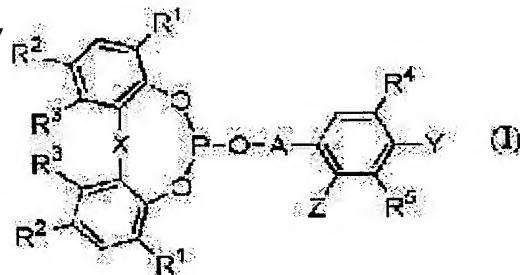
(72)Inventor : MIYAKE KUNIHITO

## (54) MANUFACTURING METHOD FOR FILLER-CONTAINING POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method capable of manufacturing a filler-containing polyolefin resin composition, by melt-kneading a polyolefin resin and fillers, preventing completely the polyolefin resin from deteriorating.

**SOLUTION:** The manufacturing method comprises the melt-kneading of a polyolefin resin, a filler, and a phosphite expressed by general formula (I). The filler is talc or the like. The melt kneading uses every 100 pts.wt. of the olefin resin, 0.01 pt.wt. or more to 400 pts.wt. or less of the filler, and 0.01 pt.wt. or more to 5 pts.wt. or less of the phosphite, in which melt kneading 0.01 pt.wt. or more to 5 pts.wt. or less of an amide compound may be added together. The molding of the obtained polyolefin resin composition in a molten state can give a polyolefin resin molded body.



【物件名】

刊行物2

【添付書類】

刊行物2



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-121331

(P2002-121331A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C08L 23/00  
 B29B 7/00  
 C08J 3/20  
 5/00  
 C08K 3/00

識別記号  
 CES  
 CES  
 CES

F I  
 C08L 23/00  
 B29B 7/00  
 C08J 3/20  
 5/00  
 C08K 3/00

データコード(参考)  
 4F070  
 4F071  
 4F201  
 4J002

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-310629(P2000-310629)

(22)出願日

平成12年10月11日(2000.10.11)

(71)出願人

住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者

三宅 邦仁  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人

100093285  
弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

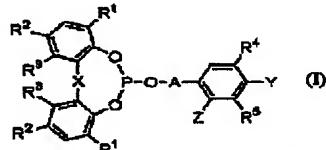
## (54)【発明の名称】充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物の製造方法

## (57)【要約】

【課題】ポリオレフィン樹脂の劣化を十分に防止しながらポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練して充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン樹脂、充填剤および一般式(I)

ン樹脂成形体を得ることができる。



で示される亜リン酸エステル類を溶融混練する。充填剤はタルクなどである。ポリオレフィン樹脂100重量部あたり充填剤は0.01重量部以上400重量部以下、亜リン酸エステル類は0.01重量部以上5重量部以下使用され、0.01重量部以上5重量部以下のアミド化合物と共に溶融混練してもよい。得られるポリオレフィン樹脂組成物を溶融状態として成形すればポリオレフィ

{2}

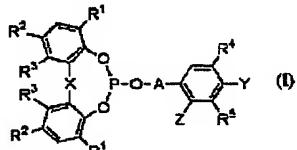
特開2002-121331

1

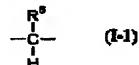
10

#### 【特許請求の範囲】

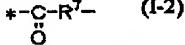
【請求項1】 ポリオレフィン樹脂、充填剤および一般式  
(1)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、Xは単結合、硫黄原子または一般式(Ⅰ-1)



(式中、R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～8のアルキル基または炭素数5～8のシクロアルキル基を示す。)で示される2価の残基を示し、Aは炭素数2～8のアルキレン基または一般式(1-2)



(式中、R'は単結合または炭素数1～8のアルキレン基を示し、\*は酸素原子側に結合していることを示す。)で示される2価の残基を示し、Y、Zはいずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基を示し、他の一方が水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。]で示される亜リン酸エステル類を溶融混練するポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】充填剤が無機充填剤である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】無機充填剤がシリコン原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、アルミニウム原子およびチタン原子から選ばれる少なくとも一種の元素を含む無機充填剤である請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】無機充填剤がタルク、炭酸カルシウム粒子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸化チタン粒子、ガラス繊維、アルミニナ繊維、マイカ、アルミニナ粒子、カオリン粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、ネフエリンシリカイト、石英粉、珪石粉、ケイソーアルミニウム土または軽石粉である請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】一般式(1)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>がt-アルキル基、シクロヘキシルまたは1-メチルシクロヘキシル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>5</sup>が水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>3</sup>が水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xが単結合であり、Aが炭素数2～8のアルキレン基である請求項1～請求項4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの充填剤の使用量が0.01重量部以上400重量部以下であり、亜リン酸エチル類の使用量が0.01重量部以上5重量部以下である請求項1～請求項5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】ポリオレフィン樹脂、充填剤、一般式  
(I) で示される亜リン酸エステル類およびアミド化合物を溶融混練する請求項1～請求項6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりのアミド化合物の使用量が0.01重量部以上5重量部以下である請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】ポリオレフィン樹脂、充填剤および前記一般式(1)で示される亜リン酸エチル類を含有するポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項10】充填剤が無機充填剤である請求項9に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項11】無機充填剤がシリコン原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、アルミニウム原子およびチタン原子から選ばれる少なくとも一種の元素を含む無機充填剤である請求項10に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項12】無機充填剤がタルク、炭酸カルシウム粒子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸化チタン粒子、ガラス繊維、アルミニナ繊維、マイカ、アルミニナ粒子、カオリイン粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、ネフエリンシリカイト、石英粉、珪石粉、ケイソーアルミニウム酸化物である請求項11に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項13】一般式(1)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が1-アルキル基、シクロヘキシルまたは1-メチルシクロヘキシル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>3</sup>が水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>3</sup>が水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xが単結合であり、Aが炭素数2～8のアルキレン基である請求項9～請求項12のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項14】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの充填剤の含有量が0.01重量部以上400重量部以下

(3)

特開2002-121331

3

下であり、亜リン酸エステル類の含有量が0.01重量部以上5重量部以下である請求項9～請求項13に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項15】アミド化合物を含有する請求項9～請求項14のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項16】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりのアミド化合物の含有量が0.01重量部以上5重量部以下である請求項15に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項17】請求項9～請求項16のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物を溶融状態として成形するポリオレフィン樹脂成形体の製造方法。

【請求項18】請求項9～請求項16のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物からなるポリオレフィン樹脂成形体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物の製造方法に関する。

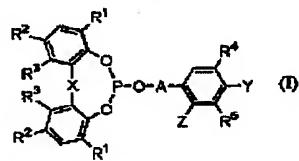
##### 【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン樹脂および充填剤からなるポリオレフィン樹脂組成物は、これを成形することによりポリオレフィン樹脂を単独で成形した場合と比較して剛性、難燃性などに優れた成形体を与え得ることから広く使用されており、その製造方法としてはポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練する方法が一般的である。

【0003】しかし、かかる製造方法において溶融状態にあるポリオレフィン樹脂は、固体の充填剤と共に混練されるため、ポリオレフィン樹脂を単独で混練した場合と比較して大きな剪断力を受けて熱劣化し易いという問題があった。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者は、ポリオレフィン樹脂の熱劣化を十分に防止しながらポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を製造し得る方法を開発すべく試験討した結果、ポリオレフィン樹脂および充填剤を一般式(I)

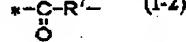


【0005】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>5</sup>は水素原子または炭素数1～

8のアルキル基を示し、Xは単結合、硫黄原子または一般式(I-1)



(式中、R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～8のアルキル基または炭素数5～8のシクロアルキル基を示す。)で示される2価の残基を示し、Aは炭素数2～8のアルキレン基または一般式(I-2)



(式中、R<sup>7</sup>は単結合または炭素数1～8のアルキレン基を示し、\*は酸素原子側に結合していることを示す。)で示される2価の残基を示し、Y、Zはいずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基を示し、他の一方が水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。)で示される亜リン酸エステル類と共に溶融混練して得られるポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂が熱劣化していないことを見出し、本発明に至った。

##### 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ポリオレフィン樹脂、充填剤および上記一般式(I)で示される亜リン酸エステル類を溶融混練するポリオレフィン樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

##### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法に適用されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィンの単独重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などの共重合体などが挙げられる。ポリエチレンは高密度ポリエチレンであってもよいし、低密度ポリエチレン(LDPE)であってもよい。低密度ポリエチレンは直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)であってもよい。

【0008】充填剤としては、例えばタルク、炭酸カルシウム粒子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸化チタン粒子、ガラス繊維、アルミナ繊維、マイカ、硫酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、炭酸バリウム粒子、アルミナ粒子、カオリナイト粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、三酸化アンチモン粒子、オキシカルボン酸粒子、酸化スズ粒子、炭化ケイ素粒子、金属粉末、ネオエリシナイト、石英粉、珪石粉、ケイソード、軽石粉、シリカバラン、ガラスバラン、フライアッシュバラン、セピオライト、鉱物繊維などの無機化合物からなる固体物である無機充填剤、ウイスカ、炭素繊維、カーボンプラ

(4)

特開2002-121331

5

6

ック、グラファイト粒子、木粉、竹粉、ヤシ殻粉、コルク粉、パルプ粉、架橋ポリエステルバルーン、ポリスチレンバルーン、スチレン・アクリルバルーン、尿素樹脂バルン、合成繊維、天然繊維などの有機化合物からなる面形物である有機充填剤などが挙げられる。

【0009】かかる充填剤のなかでも無機充填剤が好ましく、さらにはタルク、炭酸カルシウム粒子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸化チタン粒子、ガラス繊維、アルミナ繊維、マイカ、アルミナ粒子、カオリノン粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、ネフエリンシナイト、石英粉、珪石粉、ケイソーア、軽石粉などのシリコン原素、マグネシウム原素、カルシウム原素、アルミニウム原素およびチタン原素から選ばれる少なくとも一種の元素を含む無機充填剤が好ましい。

【0010】かかる充填剤の大きさや形状は特に限定されるものではなく、通常用いられる充填剤と同様であり、その平均粒径は例えば0.01~100μm程度であり、形状は、例えば球形、不定形、繊維状などであつてもよい。

【0011】かかる充填剤はそれぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上を混合して用いられてもよい。ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの充填剤の使用量は、用いる充填剤の種類、目的などに応じて適宜選択され、例えば0.01重量部以上400重量部以下である。

【0012】一般式(I)で示される亜リン酸エステル類において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基またはフェニル基を示すが、ここで炭素数1~8のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ベンチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0013】炭素数5~8のシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基としては、例えば1-メチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチル-4-1-ブロピルシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数7~12のアラルキル基としては、例えばベンジル基、α-メチルベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基などが挙げられる。

【0014】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1~8のアルキル

基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基などであることが好ましい。R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>はt-ブチル基、t-ベンチル基、i-オクチル基などのt-アルキル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基などであることがさらに好ましい。R<sup>2</sup>はメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ベンチル基などがさらに好ましい。R<sup>5</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ベンチル基などの炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、t-ブチル基、t-ベンチル基などがさらに好ましい。

【0015】R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示すが、炭素数1~8のアルキル基としては、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>において前記したと同様の炭素数1~8のアルキル基が挙げられる。R<sup>6</sup>は水素原子またはR<sup>2</sup>において前記したと同様の炭素数1~5のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基などがさらに好ましい。

【0016】Xは単結合、硫黄原子または一般式(I-I)で示される2価の残基を示す。一般式(I-I)で示される2価の残基においてR<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1~8のアルキル基または炭素数5~8のシクロアルキル基を示すが、ここで炭素数1~8のアルキル基および炭素数5~8のシクロアルキル基としては、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>において前記したと同様のアルキル基及びシクロアルキル基がそれぞれ例示される。R<sup>6</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基などの炭素数1~5のアルキル基が好ましい。Xは単結合、一般式(I-I)で示される2価の残基が好ましく、単結合がさらに好ましい。

【0017】Aは、炭素数2~8のアルキレン基または一般式(I-2)で示される2価の残基を示すが、炭素数2~8のアルキレン基が好ましく、かかるアルキレン基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ベンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、2,2-ジメチル-1,3-ブロピレン基などが挙げられ、ブロピレン基がさらに好ましい。一般式(I-2)で示される2価の残基は酸素原子とベンゼン核とに結合しているが、\*は酸素原子と結合していることを示している。R<sup>7</sup>は単結合または炭素数1~8のアルキレン基を示すが、ここで炭素数1~8のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、ブロピレン基、ブチレン基、ベンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、2,2-ジメチル-1,3-ブロピレン基などが挙げられる。かかるR<sup>7</sup>としては単結合、エチレン基などが好ましい。

(5)

特開2002-121331

7

8

【0018】Y、Zはいずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基を示し、他の一方が水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。ここで、炭素数1～8のアルキル基としてはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>として前記したと同様のアルキル基が挙げられる。炭素数1～8のアルコキシル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、t-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、t-ペントキシ基、t-オクトキシ基、t-オクトキシ基、2-エチルヘキソキシ基などが挙げられる。炭素数7～12のアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、α-メチルベンジルオキシ基、α、α-ジメチルベンジルオキシ基などが挙げられる。Y、Zは、Yがヒドロキシル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基であり、Zが水素原子または炭素数1～8のアルキル基であってもよいし、Zがヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基であり、Yが水素原子または炭素数1～8のアルキル基であってもよい。

【0019】かかる一般式(1)で示される亜リン酸エステル類の中でも、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>がt-アルキル基、シクロヘキシルまたは1-メチルシクロヘキシル基であり、R<sup>5</sup>が炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>3</sup>が水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>2</sup>が水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xが単結合であり、Aが炭素数2～8のアルキレン基であることが特に好ましい。

【0020】かかる亜リン酸エステル類(1)としては、例えば2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、2, 10-ジメチル-4, 8-ジ-t-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-1-2H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 10-ジエチル-4, 8-ジ-t-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-1-2H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-1-2H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-1-2H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。かかる亜リン酸エステル類(1)は、例えば特開平10-273494号公報に記載の方法で製造することができる。

【0021】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの亜リン酸エステル類(1)の使用量は通常0.01重量部以上5重量部以下である。亜リン酸エステル類(1)の使用量が0.01重量部未満であるとポリオレフィン樹脂の劣化の防止が不十分となる傾向になり、好ましくは0.03重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上である。また5重量部を超えて使用してもそれに見合う効果が得られず、経済的に不利であり、好ましくは3重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下である。

【0022】かかるポリオレフィン樹脂、充填剤および亜リン酸エステル類(1)を溶融混練するには、例えばポリオレフィン樹脂が溶融していない状態でポリオレフィン樹脂、充填剤および亜リン酸エステル類(1)を混合し、ポリオレフィン樹脂の溶融温度以上の温度に加熱し、混練すればよい。具体的には、例えばポリオレフィン樹脂の溶融温度よりも低い温度でポリオレフィン樹脂、充填剤および亜リン酸エステル類(1)をドライブ

(6)

特開2002-121331

9

10

レンドしてから、ポリオレフィン樹脂の溶融温度以上に加熱して混練してもよいし、ポリオレフィン樹脂の溶融温度未満の温度でポリオレフィン樹脂および亜リン酸エステル類(1)を混合して、次いでポリオレフィン樹脂の溶融温度以上に加熱して混練しながら充填剤を加えてよい。また、予めポリオレフィン樹脂および亜リン酸エステル類(1)を溶融混練した混練物を用意しておき、該混練物にポリオレフィン樹脂の溶融温度未満の温度で充填剤を加え、次いで溶融温度以上の温度で混練してもよいし、該混練物を溶融混練しながら充填剤を加えてもよい。混練は、例えばロールミキサー、パンパリー ミキサー、単軸押出機、二軸押出機などの混練機を用いて行えばよい。かくして、固形物である充填剤を溶融状態にあるポリオレフィン樹脂中に均一に分散することができる。また、亜リン酸エステル類(1)は溶融状態にあるポリオレフィン樹脂と相溶して該樹脂中に分散する。

【0023】本発明の製造方法においては、アミド化合物を加えて溶融混練してもよい。ポリオレフィン樹脂、充填剤、亜リン酸エステル類(1)およびアミド化合物を溶融混練することにより、得られるポリオレフィン樹脂組成物の着色を防止することができる。

【0024】アミド化合物としては、例えばエチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、バルチミン酸アミド、ラウリン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミドなどの脂肪酸アミドなどが挙げられる。かかるアミド化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組合合わせて用いてもよい。

【0025】アミド化合物を用いる場合、ポリオレフィン樹脂100重量部あたりのアミド化合物の使用量は通常0.01重量部以上5重量部以下である。アミド化合物の使用量が0.01重量部未満であると得られるポリオレフィン樹脂組成物が着色し易い傾向にあり、好ましくは0.03重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上である。また、5重量部を超えて使用してもそれに見合う効果が得られない点で経済的に不利であり、好ましくは3重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下である。かかるアミド化合物は、通常、亜リン酸エステル類(1)と共にポリオレフィン樹脂と混合される。

【0026】本発明の製造方法では、他の添加剤を併用してもよい。他の添加剤としては、例えばアミン類、酸結合金属塩などが挙げられ、これらは通常、亜リン酸エ斯特ル類(1)の加水分解を防止するために用いられ、通常は亜リン酸エ斯特ル類(1)と予め混合されて用いられる。

【0027】アミン類としては、例えばトリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリ-1-プロパノールアミンなどのトリアルカノールアミン類、ジエタノ

ールアミン、ジプロパノールアミン、ジ-1-プロパノールアミン、テトラエタノールエチレンジアミン、テトラ-1-プロパノールエチレンジアミンなどのジアルカノールアミン類、ジブチルエタノールアミン、ジブチル-1-プロパノールアミンなどのモノアルカノールアミン類、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリアジンなどの芳香族アミン類、ジブチルアミン、ビペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンなどのアルキルアミン類、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミンなどのポリアルキレンポリアミン類、特開昭61-63686号公報に記載の長鎖脂肪族アミン、特開平6-329830号公報に記載の立体障害アミン基を含む化合物、特開平7-90270号公報に記載のヒンダードビペリジニル系光安定剤、特開平7-278164号公報に記載の有機アミンなどが挙げられる。

【0028】また、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)スクシネット、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-ベニルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)2-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネット、ビス(1-アクリル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)2, 2-ビス(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネット、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルデカンジオエート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルメタクリレート、4-[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)プロピオンアミド、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび1-トリデカノ

(7)

特開2002-121331

11

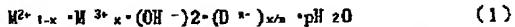
ールとの混合エステル化物。

【0029】1, 2, 3, 4-ブタンテトラボン酸と  
2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウニデンカンとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウニデンカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンとの重結合物、ポリ[(6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)、ポリ[(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジプロモエタンとの重結合物、N, N'-4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカシ-1, 10-ジアミン、N, N'-4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカシ-1, 10-ジアミン、N, N'-4-トристリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカシ-1, 10-ジアミンおよびそれらの混合物などのビンダードアミン系光安定剤なども挙げられる。かかるビンダードアミン系安定剤は、光安定剤としての機能を併せ持つ。

【0030】アミン類を用いる場合、その使用量はアリジン酸エステル類(I)100重量部あたり通常0.01重量部以上2.5重量部以下である。

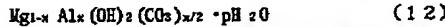
【0031】酸結合金属塩としては、例えば一般式

(1)



(式中、M<sup>2+</sup>はMg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、S<sup>n+</sup>またはNi<sup>2+</sup>で示される価数2のカチオンを示し、H<sup>3+</sup>はAl<sup>3+</sup>、B<sup>3+</sup>またはBi<sup>3+</sup>で示される価数3のカチオンを示し、nは1~4の数値を示し、xは0~0.5の数値を示し、pは0~2の数値をしめし、D<sup>±n</sup>は価数nのアニオンを示す。)で示される複塩化合物が挙げられる。D<sup>±n</sup>で示される価数nのアニオンとしては、例えばOH<sup>-</sup>、C<sup>1-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、OCOCOO<sup>-</sup>、(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>、(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>、BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などのアニオンが挙げられる。

【0032】かかる複塩化合物の中でも、一般式(1)2)



(式中、x、pはそれぞれ前記と同じ意味を表す)で示されるハイドロタルサイト類が好ましい。ハイドロタルサイト類は、天然物であってもよいし、合成品であってもよい。また、ハイドロタルサイト類の平均粒子径は通常0.01~100μm程度であり、その結晶構造、結晶径などは特に限定されるものではない。

【0033】酸結合金属塩は、特開平6-329830号公報に記載の超微細酸化亜鉛、特開平7-278164号公報に記載の無機化合物などであってもよい。酸結合金属塩を用いる場合、その使用量はアリジン酸エステル類(I)100重量部あたり通常0.01重量部以上2.5重量以下である。

【0034】アミン類、酸結合金属塩以外の他の添加剤としては、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ヒドロキシアルアンなどや、ステアリン酸カルシウム、高級脂肪族アミドなどの溶剤、ミネラルオイル、シリコンオイルなどの可塑剤、難燃剤、高級脂肪酸などの離型剤、帯電防止剤、顔料、染料、発泡剤などが挙げられる。さらに米国特許第4325853号明細書、米国特許第4338244号明細書、米国特許第5175312号明細書、米国特許第5216053号明細書、米国特許第5252643号明細書明細書、ドイツ公開公報DE-A-4316611号、ドイツ特許第4316622号、ドイツ特許第4316876号明細書、欧州特許公開公報EP-A-589839号公報、欧州特許第591102号明細書、カナダ特許第CA-2132132号明細書などに記載のベンゾフラノン類、インドリン類なども挙げられる。

【0035】フェノール系酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリ-1-ブチルフェノール、2-1-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-1-ブチル-4-エチルフ

50

(8)

特開2002-121331

13

14

エノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロベンチル-4-メチルフェノール、2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクダデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2, 6-ジ-*n*ノル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物などのアルキル化モノフェノール。

【0036】2, 4-ジオクチルチオメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノールおよびそれらの混合物などのアルキルチオメチルフェノール。

【0037】2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アシベートおよびそれらの混合物などのヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン。

【0038】 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、 $\delta$ -トコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール、2, 2'-チオピス(6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオピス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオピス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオピス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオピス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオピス(3, 6-ジ-*t*-アミルフェノール)、4, 4'-(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドなどのヒドロキシ化チオジフェニルエーテル。

【0039】2, 2'-メチレンピス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンピス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンピス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンピス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンピス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-メチレンピス(4, 6-ジ-*t*-ブチ

ルフェノール)、2, 2'-エチリデンピス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンピス(4-イソブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンピス[6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンピス[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンピス(6-*t*-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-メチレンピス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンピス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3-ビス-3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]ブチレート]、ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロベンタジエン、ビス[2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-*t*-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ベンタン、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]フェニルアクリレートおよびそれらの混合物などのアルキリデンピスフェノールおよびその誘導体。

【0040】3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジオテレフタレート、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物などのO-ベンジル誘導体、N-ベンジル誘導体およびS-ベンジル誘導体。

【0041】ジオクタデシル-2, 2-ビス(3, 5-

(9)

特開2002-121331

15

16

ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル-2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) マロネート、ジデシルメルカブトエチル-2, 2-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]-2, 2-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネートおよびそれらの混合物などのヒドロキシベンジル化マロネート誘導体。

【0042】1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-ト 10 リス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) フェノールおよびそれらの混合物などの芳香族ヒドロキシベンジル誘導体、

【0043】2, 4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-フェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(3, 5-ジシクロヘキシリ-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス[2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシシナモイルオキシ)エチル] イソシアヌレートおよびそれらの混合物などのトリアジン誘導体。

【0044】ジメチル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物などのベンジルホスホネート誘導体、

【0045】4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オケチル-N-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバネートおよびそれらの混合物などのアシルアミノ

フェノール誘導体、

【0046】 $\beta$ -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0047】 $\beta$ -(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0048】 $\beta$ -(3, 5-ジシクロヘキシリ-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0049】3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-

(10)

特開2002-121331

17

18

ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、デオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ベンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアベンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル。

【0050】N, N'-ビス[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N, N'-ビス[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物などのβ-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニ酸のアミドなどが挙げられる。かかるフェノール系酸化防止剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0051】イオウ系酸化防止剤としては、例えばジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネット、トリデシル 3, 3'-チオジプロピオネット、ジミリストル 3, 3'-チオジプロピオネット、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネット、ラウリルステアリル 3, 3'-チオジプロピオネット、ネオベンタントライルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネット)などが挙げられ、これらはそれぞれ単独も用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0052】リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルベンタエリスリトルジホスファイト、ジイソデシルベンタエリスリトルジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンタエリスリトルジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)ベンタエリスリトルジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトルジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル)ベンタエリスリトルジホスファイト、トリステアリルソルビットルトリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ジフェニレンジホスホナイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)2-エチルヘキシリホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フルオロホス

10

20

30

40

50

ファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、2-(2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1, 3, 2-オキサホスホリナン、2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイトおよびそれらの混合物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いられててもよいし、2種以上を混合して用いられててもよい。

【0053】紫外線吸収剤としては、例えばフェニルサリシレート、4-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*t*-オクチルフェニルサリシレート、ビス(4-*t*-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物などのサリシレート誘導体。

【0054】2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物などの2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体。

【0055】2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-*t*-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル]-5'-[2-オクチルオキシカルボニルエチル]フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-

(11)

特開2002-121331

19

20

5' - [2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールの混合物、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)]-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、2,2'-メチレンビス[4-t-ブチル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、ポリ(3~11)(エチレングリコール)と2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ(3~11)(エチレングリコール)とメチル3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物、2-エチルヘキシル3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、オクチル3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、メチル3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートおよびそれらの混合物などの2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0056】光安定剤としては、例えばエチルα-シアノ-β,β-ジフェニルアクリレート、イソオクチルα-シアノ-β,β-ジフェニルアクリレート、メチルα-カルボメトキシンナメート、メチルα-シアノ-β-メチル-p-メトキシンナメート、ブチルα-シアノ-β-メチル-p-メトキシンナメート、

メチルα-カルボメトキシンナメートおよびN-(β-カルボメトキシ-β-シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの混合物などのアクリレート系光安定剤。

【0057】2,2'-チオビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物などのニッケル系光安定剤。

【0058】4,4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'-ジエトキシオキサニリド、2,2'-ジオクチルオキシ-5,5'-ジ-t-ブチルアニリド、2,2'-ジドデシルオキシ-5,5'-ジ-t-ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エトキシ-5,4'-ジ-t-ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物などのオキサミド系光安定剤。

【0059】2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2,4-ジヒドロキシフェニル-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロピシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロピシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンおよびそれらの混合物などの2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光安定剤などが挙げられる。

【0060】ヒドロキシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒドロキシアミン、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-ジオクチルヒドロキシアミン、N,N-ジラウリルヒドロキシアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミンおよびそれらの混合物等が挙げられる。

50

(12)

特開2002-121331

21

【0061】これらの添加剤のうち好ましく用いられるものは、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤などである。かかる添加剤は、ポリオレフィン樹脂、充填剤、亜リン酸エステル類(1)と予め混合されていてもよいし、ポリオレフィン樹脂および充填剤を亜リン酸エステル類(1)と共に溶融混練する際に加えられてもよい。

【0062】かくして得られるポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂、充填剤および一般式(1)で示される亜リン酸エステル類を含有しており、ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの充填剤の含有量は、溶融混練における使用量と同様に0.01重量部以上400重量部以下であり、亜リン酸エステル類(1)の含有量は、溶融混練における使用量と同様にポリオレフィン樹脂100重量部あたり通常0.01重量部以上5重量部以下であり、0.03重量部以上、さらには0.05重量部以上であることが好ましく、3重量部以下、さらには1重量部以下であることが好ましい。また、アミド化合物を用いた場合には、ポリオレフィン樹脂、充填剤、亜リン酸エステル類(1)を含有しており、ポリオレフィン樹脂100重量部あたりのアミド化合物の含有量は、溶融混練における使用量と同様に通常0.01重量部以上5重量部以下であり、0.03重量部以上、さらには0.05重量部以上であることが好ましく、3重量部以下、さらには1重量部以下であることが好ましい。

【0063】かかるポリオレフィン樹脂組成物を成形するには、例えば溶融状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を成形すればよく、具体的には溶融混練直後の溶融状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を溶融状態のまま射出成形機、押出成形機などの通常の成形機に供給して成形すればよい。また、溶融混練後のポリオレフィン樹脂組成物を冷却した場合には、冷却後の固体状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を再度加熱し溶融混練して溶融状態とし、この溶融状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を上記と同様の成形機に供給して成形してもよい。ポリオレフィン樹脂組成物は亜リン酸エステル類(1)を含有しているので、ポリオレフィン樹脂の熱劣化を十分に防止しながら加熱し溶融混練することができる。また、アミド化合物を含有している場合には、着色を防止することもできる。

【0064】かくして得られるポリオレフィン樹脂成形体は、上記ポリオレフィン樹脂組成物からなり、充填剤と共に亜リン酸エステル類(1)を含有しているので、再度加熱し溶融混練してもポリオレフィン樹脂の熱劣化を十分に防止しながら、容易に成形して、リサイクルすることができる。また、アミド化合物を含有している場合には、着色を防止しながらリサイクルして成形体を得ることができる。

22

【0065】かかるポリオレフィン樹脂成形体としては、例えばインスツルメントパネル、ドアパネルなどの自動車内装材、バンパーなどの比較的大形の成形体である自動車外装材などの自動車材料、洗濯機、掃除機などの家電品の成形材部品、便器用部品などのサニタリー用品、建材、ボトル、コンテナーなどとして有用である。

【0066】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、ポリオレフィン樹脂を劣化させることなくポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練して充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物を得ることができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明かかる実施例に限定されるものではない。

【0068】実施例1

ポリプロピレン(ブロック重合体)100重量部、タルク(「ミクロンホワイト5000S」、林化成社製)25重量部、ステアリン酸カルシウム(滑剤)0.0625重量部および2,4,8,10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d,f]

[1,3,2]ジオキサホスフェピン(「スマライザーグP」、住友化学工業(株)製、以下、化合物1とする。)(0.125重量部)を混合し、30mmΦ二軸押出機を用いて240°Cで溶融混練した後、ペレットとして冷却して、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0069】得られたポリオレフィン樹脂組成物のペレットのメルトフローレート(MFR)をメルトイインデクサーを用いて230°C、荷重2kg、滞留時間5分の条件で測定した。また、MFR測定後のポリオレフィン樹脂組成物の着色の有無を目視で評価した。評価結果を表1に示す。MFRが小さいほど、ポリプロピレンが劣化していないことを示す。

【0070】上記で得たポリオレフィン樹脂組成物のペレットを加熱し溶融混練しながら射出成形することにより、ポリプロピレンの熱劣化を十分に防止しながら成形体を得ることができる。

【0071】実施例2

ポリプロピレン(ブロック重合体)100重量部、ステアリン酸カルシウム(0.0625重量部)、タルク(「ミクロンホワイト5000S」、林化成社製)25重量部、化合物1(0.125重量部)およびエチレンビスステアリン酸アミド(EBS)0.15重量部を混合し、30mmΦ二軸押出機を用いて240°Cで溶融混練した後、ペレットとして、ポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。

【0072】得られたポリオレフィン樹脂組成物のペレットのMFRを実施例1と同様に測定し、着色の有無を評価した。評価結果を表1に示す。

50

(13)

特開2002-121331

23

24

## 【0073】比較例1

化合物1を用いなかった以外は実施例1と同様に操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

## 【0074】比較例2

化合物1に代えてビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(化合物2)0.125重量部を用いる以外は実施例1と同様に操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

## 【0075】比較例3

化合物1に代えてビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(化合物2)0.125重量部を用いる以外は実施例2と同様に

操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。

評価結果を表1に示す。

## 【0076】比較例4

化合物1に代えてトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(化合物3)0.125重量部を用いる以外は実施例1と同様に操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

## 【0077】比較例5

化合物1に代えてトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(化合物3)0.125重量部を用いる以外は実施例2と同様に操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

## 【0078】

## 【表1】

	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
化合物1(重量部)	0.125	0.125	—	—	—	—	—
化合物2(重量部)	—	—	—	0.125	0.125	—	—
化合物3(重量部)	—	—	—	—	—	0.125	0.125
EBS(重量部)	—	0.125	—	—	0.125	—	0.125
MFR(g/10分)	7.6	8.1	9.4	8.3	8.8	8.4	10.3
着色 <sup>1)</sup>	△	○	○	○	○	△	○

\*1 : ○: 着色は認められない  
 △: 僅かに着色が認められる  
 ×: 明確に着色が認められる

## フロントページの続き

(51)Int.C1.<sup>7</sup>  
 C08K 5/20  
 5/524  
 // B29K 21:00  
 105:16

## 識別記号

F1  
 C08K 5/20  
 5/524  
 B29K 21:00  
 105:16

## マーク(参考)

{14)}

特開2002-121331

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA15 AA16 AA28 AC14  
AC15 AC16 AC20 AC22 AC23  
AC27 AC28 AC72 AC96 AD02  
AD03 AE01 AE02 AE03 AE04  
AE07 AE09 AE17 FA03 FB06  
FC05  
4F071 AA14 AA15 AA20 AB18 AB21  
AB24 AB28 AH03 AH11 AH12  
BA01 BB05 BB06 BC03 BC04  
BC05 BC06 BC07  
4F201 AA03 AB06 AB11 AB16 AB19  
AB22 AB25 BA01 BC01 BC12  
BC37 BK02 BK13 BX26  
4J002 AB012 AH002 BB031 BB061  
BB121 BB151 BC022 BC072  
CF002 CK012 DA026 DE066  
DE098 DE126 DE136 DE146  
DE236 DG056 DJ006 DJ016  
DJ046 DJ056 DL006 EW067  
FA102 FD020 FD040 FD050  
FD070 FD160 FD170 GQ00